云 南 植 物 研 究 8(3)：355—358，1986
Acta Botanica Yunnanica

龙血树果实的甾体皂甙成分

杨崇仁
（中国科学院昆明植物研究所）
王 喆
（兰州大学化学系）

摘要 从龙血树（*Dracaena cambodiana* Pierre et Gagn.）的新鲜果实中分离到四个甾体皂甙，分别鉴定为薯蓣皂甙（dioscin）、22-甲基原薯蓣皂甙（22-methy proto-dioscin），纤细薯蓣皂甙（gracillin）和22-甲基原纤细薯蓣皂甙（22-methy proto-gracillin），龙血树中富含薯蓣皂甙元（diosgenin）的配糖体表明龙血树科作为天门冬目的一个成员，在亲缘关系上与龙舌兰科和天门冬科最为接近，与玉簪科、菝葜科以及薯蓣目亦有密切的联系。

关键词 龙血树果实；甾体皂甙

龙血树（*Dracaena cambodiana* Pierre et Gagn.）为生长在云南西双版纳地区热带石灰岩山地的龙血树科植物，当地傣族称"埋嘎筛"，意为"老鸦树"，近年发现其树脂可作为进口南药血竭的代用品，有治疗跌打损伤，尿路感染及肠胃疾患等作用[2]。本文报告龙血树果实的皂甙成分。

龙血树新鲜果实的甲醇提取物经硅胶柱层析分离，得到四个甾体皂甙，经鉴定，分别为薯蓣皂甙（dioscin）（1）、纤细薯蓣皂甙（gracillin）（2）、22-甲基原薯蓣皂甙（22-methy proto-dioscin）（3）和22-甲基原纤细薯蓣皂甙（22-methy proto-gracillin）（4）。（3）和（4）的C-22位羟基均以甲基化的形式存在，可能系由甲醇提取物分离所致。

最近报道从产于东非肯尼亚的同属植物 *D. afromontana* 茎中分离到甾体皂甙 afromontoside（5），是为多叶重楼甙C（parphyllin C）（6）的原皂甙（proto-saponin）[6]。上述各皂甙以酸水解后均得到薯蓣皂甙元（diosgenin）（7）。

关于龙血树类植物的分类地位，早先曾将它们列入龙舌兰科（Agavaceae）中，后分出独立为龙血树科（Dracaenaceae），在Dahlgren, M. T.的单子叶植物分类系统中将龙血树科归在百合超目（Superorder Liliflorae）的天门冬目（Order Asparagales）中，并认为与龙舌兰科和天门冬科（Asparagaceae）〔广义百合科（Liliaceae）的一部分〕最为接近[3]。从龙血树科植物富含薯蓣皂甙元的配糖体这一事实，显然支持Dahlgren, M. T.的这一观点，同时提示了龙血树科与同目的玉簪科（Funkiaceae）、菝葜科（Smilacaceae）以及薯蓣目（Order Dioscoreales）亦有密切的联系。

本文于1986年1月7日收到。

(1) R = -glc $\frac{2\ 1}{}$ rha
|4
|1
rha

(2) R = -glc $\frac{2\ 1}{}$ rha
|3
|1
glc

(6) R = -glc $\frac{4\ 1}{}$ rha

(7) R = H

(3) R = -glc $\frac{2\ 1}{}$ rha R' = CH_3
|4
|1
rha

(4) R = -glc $\frac{2\ 1}{}$ rha R' = CH_3
|3
|1
glc

(5) R = -glc $\frac{4\ 1}{}$ rha R' = H

实 验 部 分

龙血树（*Dracaena cambodiana* Pierre et Gagn.）新鲜的成熟果实1380 g（1983年7月采自西双版纳中国科学院云南热带植物研究所）以甲醇浸提三次，浸提液于50°C以下减压回收甲醇后加水混悬，以乙醚脱脂，继用正丁醇萃取，于50°C以下减压回收溶剂，得正丁醇提取物22.3 g。

正丁醇提取物22.3 g以硅胶1 kg（上海市五四农场化学试剂厂层析用硅胶，200—300目）柱层析分离，氯仿-甲醇-水系统洗脱，于40:10:1洗脱部分得到Fr. A和Fr. B，于25:10:1洗脱部份得到和Fr. C和Fr. D。Fr. A以甲醇结晶得化合物1 575mg，Fr. B以甲醇结晶得化合物2 180mg，Fr. C以甲醇重结晶得化合物3 1593mg，Fr. D以甲醇结晶得化合物4 775mg。

化合物1以甲醇重结晶为白色针状结晶，mp 277—286°C（dec.），$C_{45}H_{72}O_{16}$（元素分析，计算值：C 62.19，H 8.35；实验值：C 62.17，H 8.60）；IR ν_{max}^{KBr}（cm^{-1}）：3400、1640、1030、910<890、830、800；FAB-MS，m/z 868（M^+）、724（M^+-rha+H）、415（M^+-2rha-glc）、397（415-H_2O）；^{13}C NMR（见表1）；混合mp及硅胶G TLC（$CHCl_3$:MeOH:H_2O，65:35:10，下层），HPTLC（RP-8，80% MeOH）Rf值均与已知对照品一致；常法以酸水解，得薯蓣皂甙元（7），糖的部分检出葡萄糖和鼠李糖，从而证明1为薯蓣皂甙（1）[4]。

化合物2以MeOH重结晶为白色针状结晶，mp 287—289°C（dec.）、$C_{45}H_{72}O_{17}$，FAB-MS，m/z 884（M^+）、740（M^+-rha+H）、560（M^+-rha-glc-H_2O）、397（M^+-rha-2glc）；IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3350、1620、1020、900<880、815、795；常法以酸水解，得薯蓣皂甙元(7)，糖的部分检出葡萄糖和鼠李糖。^{13}C NMR化学位移与纤细薯蓣

皂甙（2）相符（表1）[1、4]。

化合物 3 以MeOH重结晶为白色针状结晶，mp 178—181°C (dec.)，$C_{52}H_{86}O_{22}\cdot H_2O$（元素分析，计算值：C 57.82，H 8.21；实验值：C 57.87，H 8.12）；FAB-MS, m/z 1062 (M^+)、1031 (M^+-CH_3O)、901 (M^+-glc)、871 (901-CH_3O+H)、852 (870-H_2O)、724 (870-rha-H)、560、397；与Ehrlish试剂呈正反应，IR无螺甾烷特征吸收峰；以酸水解得薯蓣皂甙元（7），糖的部分检出葡萄糖和鼠李糖，^{13}C NMR化学位移与原薯蓣皂甙的C-22位甲基化衍生物（3）相符（表1）[5]。

化合物 4 以 MeOH 重结晶为白色针状结晶，mp 234—236°C (dec.)，$C_{52}H_{86}O_{23}\cdot H_2O$（元素分析，计算值：C 56.92、H 8.08；实验值：C 56.75、H 8.09）；FAB-MS, m/z 1081 (M^++H)、724、560、415、397；与Ehrlish试剂呈正反应；IR示无螺甾烷特征吸收峰，以酸水解得薯蓣皂甙元（7），糖的部分检出葡萄糖和鼠李糖，^{13}C NMR化学位移与原纤细薯蓣皂甙的C-22位甲基化衍生物（4）相符（表1）[5]。

表1. 皂甙1、2、3和4的^{13}C NMR化学位移

Table 1. ^{13}CNMR chemical shifts of 1, 2, 3 and 4 (in C_5D_5N, δ values.)

aglycone moieties					sugar moieties					
carbon No.	1	2	3	4	carbon No.		1	2	3	4
1	37.4	37.4	37.5	37.5	3—glc	1	99.9	99.9	100.2	99.9
2	31.7	31.6	31.6	31.6		2	77.9	77.0	77.9	77.0
3	78.9	78.4	78.3	78.4		3	76.4	89.2	76.8	89.4
4	38.7	38.7	39.4	39.4		4	77.9	69.5	77.9	69.5
5	140.7	140.7	140.7	140.7		5	77.5	77.7	77.9	77.7
6	121.6	121.8	121.6	121.8		6	61.5	62.3	61.5	62.3
7	32.2	32.2	32.2	32.1	rha	1	102.5	102.0	102.8	102.3
8	31.7	31.6	31.6	31.6		2	72.1	72.2	72.4	72.3
9	50.3	50.3	50.4	50.3		3	72.3	72.5	72.5	72.7
10	37.0	37.1	37.0	37.0		4	73.7	73.9	74.0	73.9
11	21.0	21.1	21.0	21.0		5	69.0	69.5	69.4	69.5
12	39.8	39.9	39.9	40.0		6	18.2	18.5	18.4	18.5
13	40.3	40.4	40.4	40.5	rha	1	101.6		102.0	
14	56.6	56.6	56.6	56.6		2	72.1		72.4	
15	32.2	32.2	32.2	32.2		3	72.4		72.5	
16	80.9	81.1	81.4	81.2		4	73.4		74.0	
17	62.5	62.8	64.1	64.1		5	70.1		70.3	
18	16.2	16.3	17.1	17.0		6	18.2		18.5	
19	19.2	19.3	19.3	19.3	glc	1		104.4		104.4
20	41.8	41.9	40.7	40.7		2		74.8		75.0
21	14.8	15.0	16.2	16.2		3		78.4		78.4
22	109.1	109.2	112.6	112.6		4		71.4		71.6
23	29.9	30.0	30.8	30.8		5		77.7		78.2
24	29.0	29.2	28.8	28.1		6		62.3		62.3
25	30.4	30.5	34.1	34.1	26—glc	1			104.8	104.8
26	66.7	66.7	75.0	75.0		2			75.0	75.0
27	17.1	17.3	17.4	17.4		3			78.3	78.4
OCH_3			47.3	47.3		4			71.6	71 6
						5			78.3	78.2
						6			62.8	62.7

致谢：承中国科学院云南热带植物研究所钟纪育先生惠赠龙血树果实样品，本所植化室仪器组及兰州大学分析测试中心协助进行物理仪器测定。

参 考 文 献

〔1〕 陈昌祥、周俊，1984：云南植物研究，6（1）：111—117。

〔2〕 蔡希陶、许再富，1979：云南植物研究，1（2）：1—10。

〔3〕 Dahgren R. M., H. T. Clifford, 1982: The Monocotyledons, a Comparative study, Academic Press INC. (London) LTD.

〔4〕 Kawasaki T., T. Yamauchi, 1962: *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 10(7):704—709.

〔5〕 Kawasaki T., T. Komori, K. Miyahara, T. Nohara, I. Hosokawa, K. Mihashi, 1974: *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 22:2164—2169.

〔6〕 Reddy K. S., M. S. Shekhani, D. E. Berry, D. G. Lynn, S. M. Hecht, 1984: *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1 (5):987—993.

STEROIDAL SAPONINS FROM FRISH FRUITS OF DRACAENA CAMBODIANA

Yang Chongren

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Wang Zhe

(Chemistry Department of Lanchou University)

Abstract From frish fruits of *Dracaena cambodiana* Pierre et Gagn. four steroidal saponins, dioscin (1), gracillin (2), 22-methy proto-dioscin (3) and 22-methy proto-gracillin (4) were isolated and identified. From phyto-systimatic point of veiw, the fact that occurence of glycosides of diosenin (7) in Dracaenaceae, will be a support for that Dracaenaceae belong to Order Asparagales of superorder Lilliflorae, and most related to Agavaceae and Asparagaceae, and also related to Funkiaceae, Smilacaceae and Order Dioscoreaceae.

Key words *Dracaena cambodiana*; Steroidal saponin